

УДК 542.61.

**ЛЕОНТЬЕВА СВЕТЛАНА ВЛАДИМИРОВНА**

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ  
НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ФОСФОРИЛЬНЫМИ  
СОЕДИНЕНИЯМИ.**

**02.00.02 – аналитическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Казань – 2012**

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического института им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель:	кандидат химических наук, доцент Гарифзянов Айрат Ризванович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Девятов Федор Владимирович  кандидат химических наук, старший эксперт-криминалист экспертно-криминалистического центра МВД РТ Фицев Игорь Михайлович
Ведущая организация	ФГАОУ ВПО «Башкирский государственный университет»

Защита состоится 17 мая 2012 г. в 14-30 на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук в ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Электронный вариант автореферата размещен на сайте ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» [www.ksu.ru](http://www.ksu.ru)

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научная часть.

Автореферат разослан «\_\_» апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
Кандидат химических наук, доцент



М.А. Казымова

**Актуальность работы.** Новые экстракционные системы, в которых предполагается использовать в качестве экстрагентов функционализированные фосфорильные соединения, могут послужить базой для создания инновационных технологий выделения, концентрирования, разделения и анализа редких и рассеянных элементов, благородных металлов (БМ) в гидрометаллургических процессах, при очистке отработанного ядерного топлива, решения ряда экологических проблем, связанных со сбросом в водные объекты ионов тяжелых токсичных металлов, а также при ликвидации последствий загрязнения окружающей среды радиоактивными отходами.

Поиск новых методов концентрирования привел к разработке метода, занимающего промежуточное положение между экстракцией и сорбцией – экстракции квазижидкими эмульсиями (ЭКЖЭ). Основным преимуществом ЭКЖЭ перед жидкостной экстракцией (ЖЭ) является возможность достижения более высоких (до  $10^4$ ) значений коэффициента концентрирования. Поэтому метод ЭКЖЭ перспективен, прежде всего, для решения ряда проблем, связанных с выделением ионов металлов из сильноразбавленных водных растворов с концентрацией целевых компонентов менее  $10^{-4}$  М, и может найти применение при концентрировании микроэлементов в аналитической химии, очистке сточных вод от высокотоксичных и радиоактивных компонентов, разработке безотходных технологий в гидрометаллургии и т.д.

**Цель исследования** состояла в изучении общих закономерностей ЖЭ, а также экстракции парафиновыми эмульсиями ионов металлов новыми функционализированными фосфорильными соединениями и их бинарными смесями, изучении зависимости особенностей протекания экстракции при различных условиях, установления изменения экстракционных свойств при использовании двух реагентов, разработке метода концентрирования металлов посредством ЭКЖЭ в сочетании с рентгено-флуоресцентным анализом.

**Научная новизна работы.**

1. Впервые детально исследованы экстракционные свойства N,N-бис(дигексилфосфорилметил)октиламина. Установлено, что реагент может быть использован для ЖЭ ионов  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$ . Изучено влияние кислотности водной фазы на степень извлечения металлов, рассмотрена возможная схема протекания процесса экстракции.

2. Показана возможность использования новых реагентов для группового концентрирования РЗЭ методом ЭКЖЭ – О-гексил-N-(диоктилфосфорил)метил-N-октиламинометилфосфоновой кислоты; для извлечения тяжелых, высокотоксичных и потенциальных радиоактивных металлов – О,О-дипентадецилфосфорной кислоты (ДПДФК) и N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксаоктана, а также для концентрирования БМ – О,О-дидецил-N,N-дибутиламинометилфосфоната. Изучена экстракция ионов металлов бинарными смесями этих реагентов.

3. Установлен факт стабилизации квазижидких эмульсий, содержащих ДПДФК, в нейтральных водных растворах ионами кальция и магния, что существенно расширяет возможности применения метода ЭКЖЭ для решения практических задач. Показана возможность использования диалкилфосфорной кислоты с длинноцепочечным дипентадецильным заместителем для концентрирования ионов металлов из природных

вод, содержащих ионы жесткости.

**Практическая значимость работы.** Исследованные в работе новые экстракционные реагенты могут найти широкое применение для концентрирования и извлечения ионов редких, рассеянных и благородных металлов, в процессах выделения металлов из кислых растворов отработанного ядерного топлива.

Парафиновые эмульсии, содержащие ДПДФК, могут применяться для очистки водных объектов окружающей среды от загрязнения тяжелыми металлами и ликвидации последствий загрязнения.

Показано, что присутствие солей жесткости препятствует процессам мицеллообразования в нейтральных и слабокислых средах и стабилизирует парафиновые эмульсии, содержащие ДПДФК, что значительно расширяет возможности ЭКЖЭ при решении ряда практических задач, связанных с удалением токсичных элементов из загрязненных природных вод.

Разработана гибридная методика определения Au(III), Pt(IV) и Pd(II), основанная на экстракции парафиновыми эмульсиями, содержащими О,О-дидецил-N,N-дибутиламинометилфосфонат, и использовании полученного экстракта в качестве образца-излучателя в рентгенофлуоресцентном анализе.

**На защиту выносятся:**

- Результаты исследования экстракционных свойств N,N-бис(дигексилфосфорилметил)октиламина в процессах жидкостной экстракции неорганических кислот, ионов редких и рассеянных элементов;
- исследования экстракции ионов металлов квазижидкими эмульсиями на основе ДПДФК, N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксаоктана, О-гексил-N-(диоктилфосфорил)метил-N-октиламинометилфосфоновой кислоты и N,N-бис(дигексилфосфорилметил)октиламина, а также их бинарными смесями;
- изучение влияния солей жесткости на экстракционные свойства квазижидких эмульсий, содержащих дипентадецилфосфорную кислоту;
- комбинированная экстракционно-рентгенофлуоресцентная методика, определения Au(III), Pt(IV), Pd(II) в присутствии ионов сопутствующих элементов.

**Апробация работы и публикации.** Результаты работы доложены на I городской студенческой конференции «Междисциплинарные исследования в области естественных наук» (Казань-2008), Международной конференции по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника (Санкт-Петербург-2008), VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» (Йошкар-Ола-2009), Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений» (Москва-2009), IX (Казань-2009) и X (2011) Научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра КГУ «Материалы и технологии XXI века», Съезде аналитиков России и Школе молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности» (Москва-2010), 18 Международной конференции по химии фосфора (Польша, Вроцлав, 2010), Международной конференции «Актуальные проблемы металлорганической и координационной химии» (Н.Новгород-2010), IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж-2010).

По результатам работы опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 9 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, включая литературный обзор, выводов и списка цитированной литературы из 96 наименований.

Диссертация изложена на 144 стр. печатного текста, содержит 64 рисунка, 14 таблиц и 1 приложение объемом 13 стр.

Автор диссертации приносит искреннюю благодарность профессору, д.х.н. Р.А. Черкасову, зам. заведующему НИЛ аналитической спектроскопии КФУ, к.ф.м.н. А.В. Волошину за помощь при выполнении работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

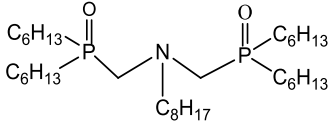
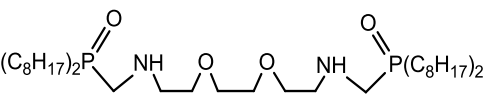
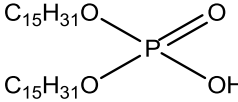
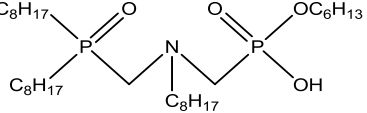
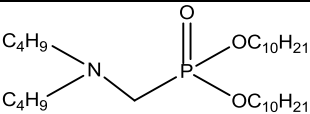
*Эксперименты по жидкостной экстракции* проводили при соотношении объемов фаз 1:1 (по 2 мл) в стеклянных пробирках; перемешивание осуществляли механически; время контакта фаз равнялось 30 мин. Концентрация реагента в разбавителе = 0,025 М.

*Методика проведения ЭЖЭ.* Смесь, состоящую из воды, парафина, экстракционного реагента и эмульгатора, нагревали до температуры, превышающей температуру плавления парафина, и при интенсивном перемешивании охлаждали до комнатной температуры при энергичном встряхивании. При этом образуется устойчивая эмульсия типа "масло в воде", частицы дисперсной фазы которой представляют собой застывший раствор экстракционного реагента в парафине. Затем полученную эмульсию переносили в исследуемый водный раствор целевого компонента. Поскольку концентрат представляет собой твердую смесь, его отделение от водной фазы осуществляли путем фильтрации через мембраны Владипор для микрофильтрации МФАС–ОС–2.

Определение концентрации металлов в водной фазе проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) ELAN-DRC II, в концентратах - на рентгено-флуоресцентном спектрометре (РФА) X-Ray 3070E Rigaku.

Экстракционные реагенты, исследованные в работе представлены в табл.1.

**Таблица 1.** Структура и название используемых соединений.

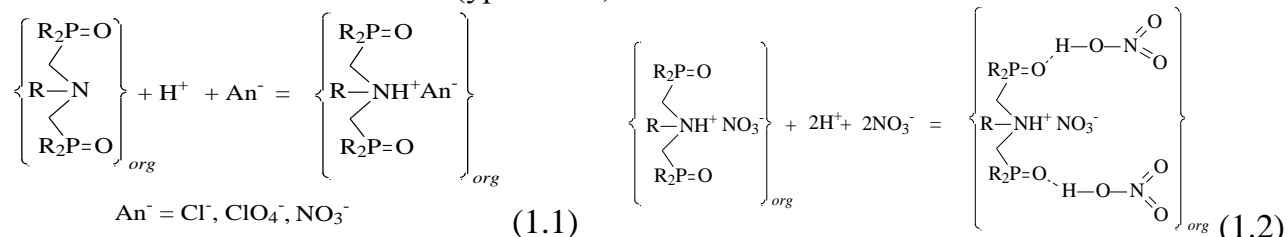
	Формула вещества и название		Формула вещества и название
I	 N,N- бис(дигексилфосфорилметил)октиламин	II	 N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8- диамино-3,6-диоксаоктан
III	 дипентадецилфосфорная кислота	IV	 О-гексил-N-(диоктилфосфорил)метил-N- октиламинометилфосфоновая кислота
V	 O,O-дидецил-N,N-дибутиламинометилфосфонат		

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

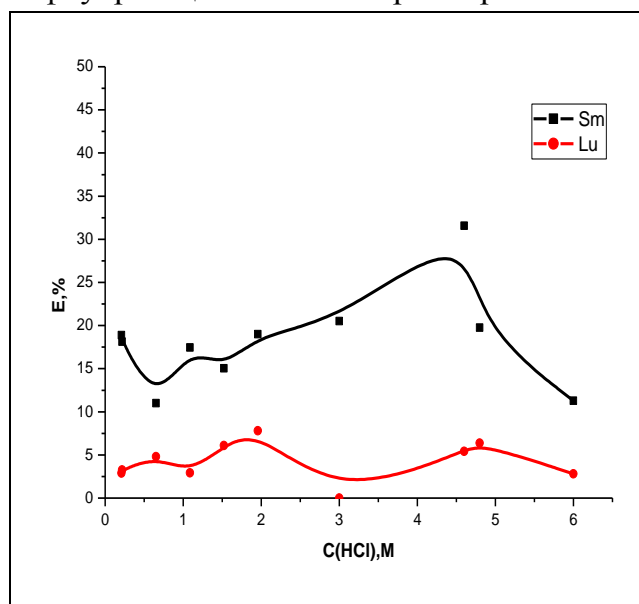
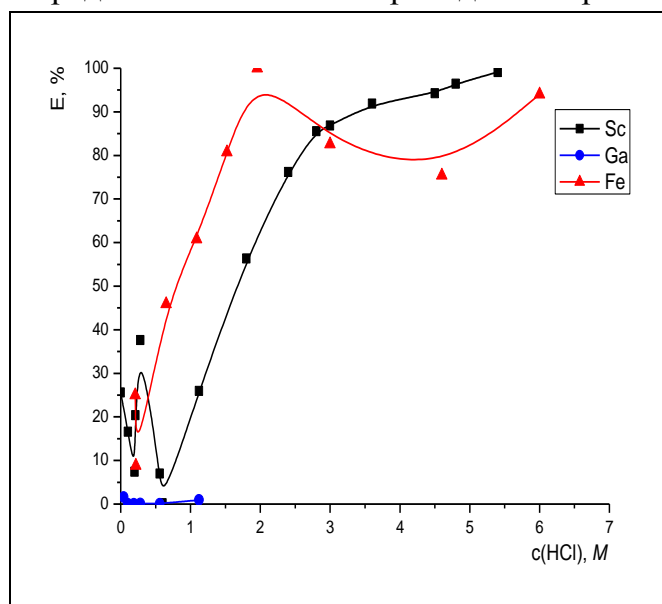
### 1. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ, Sc и РЗЭ N,N-БИС (ДИГКСИЛФОСФОРИЛМЕТИЛ)ОКТИЛАМИНОМ.

Осуществляемый в реальных технологиях из кислых сред процесс экстракционного извлечения металлов может осложняться соэкстракцией минеральных кислот. В связи с этим нами была изучена экстракция реагентом (I) неорганических кислот и на основании экспериментальных данных построены изотермы экстракции хлороводородной, азотной и хлорной кислот. Концентрация реагента в органической фазе составляла 0,05 моль/л.

В области низких концентраций ряд экстрагируемости кислот соответствует последовательности  $\text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$ , хорошо согласующейся с литературными данными и связанной с энергией гидратации неорганического аниона. Хлороводородная и хлорная кислоты экстрагируются с образованием сольватов с экстрагентом состава 1:1 (уравн.1.1); в области высоких концентраций азотной кислоты наблюдается образование высших сольватов состава 1:3 (уравн.1.2).



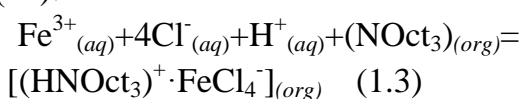
Зависимости степени извлечения ионов  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  от концентрации соляной кислоты экстрагентом (I) представлены на рис.1,2. Определение элементов проводили на рентгено-флуоресцентном спектрометре.



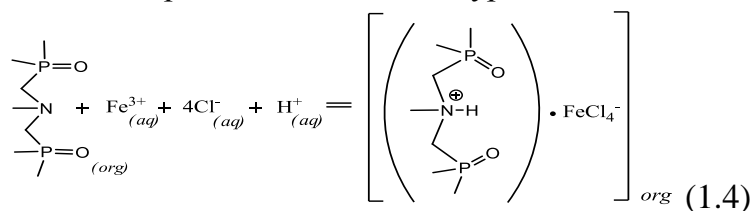
**Рис.1.** Зависимость степени извлечения  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$  от концентрации  $\text{HCl}$ . Экстрагент - (I); разбавитель – толуол;  $C_{\text{Fe}}=10,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Ga}}=14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Sc}}=0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . **Рис.2.** Зависимость степени извлечения  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Lu}^{3+}$  от концентрации  $\text{HCl}$ . Экстрагент - (I); разбавитель – толуол;  $C_{\text{Sm}}=5,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Lu}}=2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Анализировать схему процесса для изучаемых трехзарядных металлов можно на примере сходного по свойствам иона железа, используя достаточно простой фотометрический метод. Мы оценили характер комплексообразования  $\text{Fe}^{3+}$  с реагентом (I) при разных концентрациях соляной кислоты, для чего изучили УФ-спектры органической фазы вблизи максимумов и впадин кривой экстракции железа,

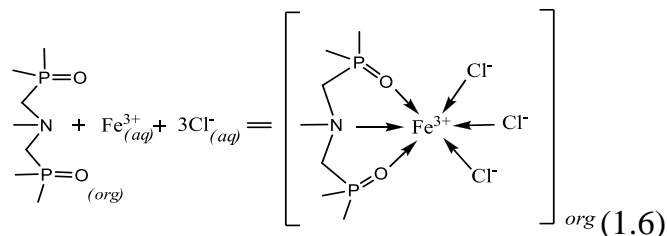
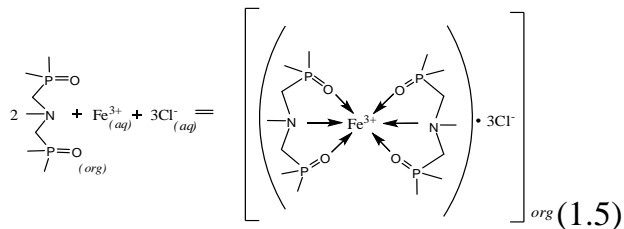
соответствующих разной концентрации кислоты. Для сравнения на рис.3 приведен также спектр поглощения экстракта, полученного при извлечении  $\text{Fe}^{3+}$  хорошо исследованным экстрагентом – триоктиламином (ТОА). Можно видеть, что спектры комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  с реагентом (I) и с ТОА практически совпадают, что позволяет предположить о сходстве механизмов экстракции в области высоких концентраций. Согласно литературным данным ТОА экстрагирует  $\text{Fe}^{3+}$  в виде ионного ассоциата, образованного протонированным амином и тетрахлоридом железа (III):



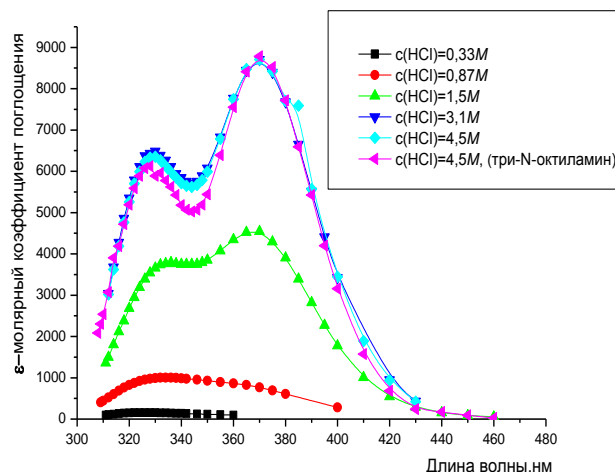
Очевидно, процесс экстракции  $\text{Fe}^{3+}$  бисфосфориламином в области высоких концентраций  $\text{HCl}$  может быть выражен аналогичным уравнением:



Согласно полученным ранее результатам реагент (I) можно рассматривать как нейтральный тридентатный лиганд, который, образует с ионом металла комплекс состава 1:2. Природа комплекса, переходящего в органическую фазу, зависит от концентрации кислоты в водной фазе. При низких концентрациях реализуется внутрисферный механизм (уравн.1.5), с ростом концентрации происходит образование разнолигандного комплекса (уравн.1.6), при высоких – происходит протонирование реагента и образование ионного ассоциата, в котором протонированный реагент находится во внешней координационной сфере.

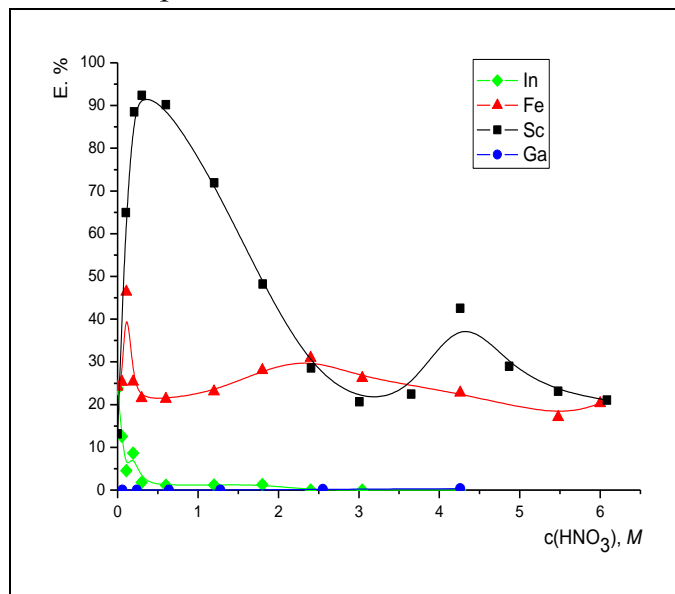


Азотнокислые среды наиболее часто используются в гидрометаллургических процессах получения и очистки рассеянных элементов. Нами было исследовано влияние концентрации азотной кислоты на степень извлечения  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и лантаноидов растворами реагента (рис.4-5). Немонотонное изменение зависимости степени извлечения металлов от концентрации  $\text{HNO}_3$  свидетельствует о сложности протекания процесса в зависимости от кислотности водной фазы, подтверждая тем самым высказанное выше предположение о вероятной структуре экстрагирующихся

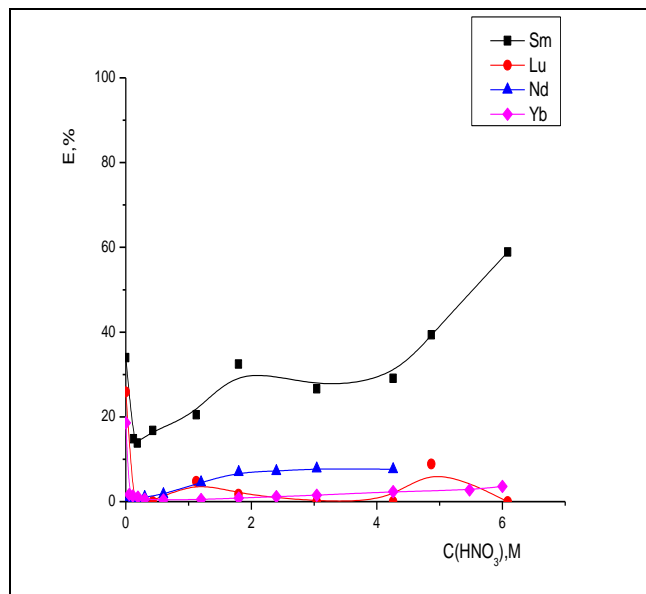


**Рис.3.** Спектр экстрагирующегося комплекса железа с реагентом (I) в солянокислой среде. Разбавитель - толуол;  $V_{орг.ф.}=4$  мл,  $V_{в.ф.}=4$  мл.

комплексов в этих условиях. Можно лишь предположить, что механизм экстракции из азотнокислых сред сопровождается образованием комплексных частиц с той же стехиометрией, что и для солянокислых.

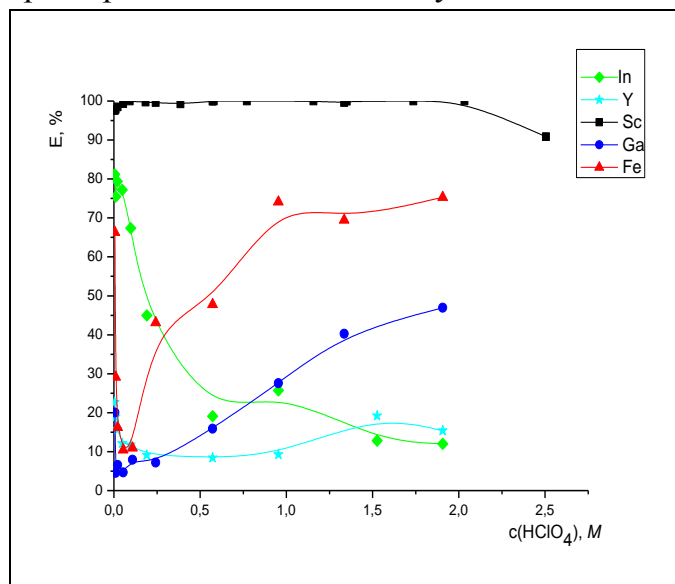


**Рис.4.** Зависимость степени извлечения In, Ga, Sc и Fe от концентрации  $\text{HNO}_3$ . Экстрагент - (I); разбавитель - толуол;  $C_{\text{In}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Ga}}=14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Sc}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Fe}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

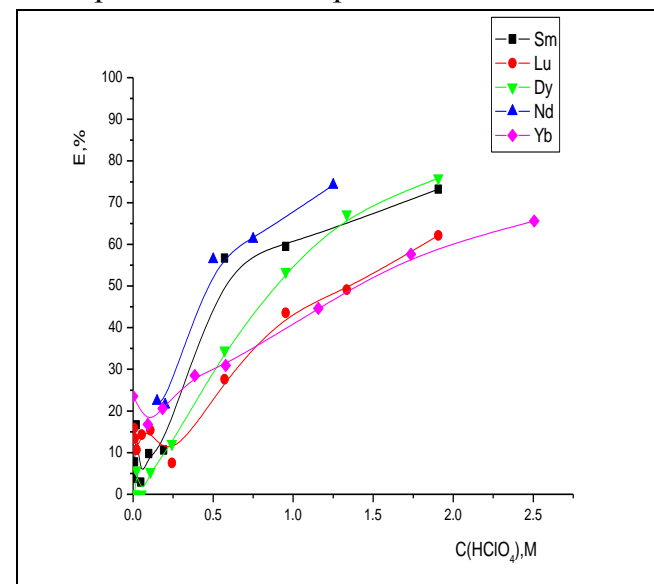


**Рис.5.** Зависимость степени извлечения Sm, Lu, Nd, Yb от концентрации  $\text{HNO}_3$ . Экстрагент - (I); разбавитель - толуол;  $C_{\text{Sm}}=3,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Lu}}=2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Nd}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Yb}}=5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Наибольшей эффективности и селективности жидкостной экстракции аминофосфинильными экстрагентами можно достичь при использовании в качестве отдающей фазы водных растворов хлорной кислоты. Мы изучили влияние концентрации хлорной кислоты на степень извлечения ряда использованных в данной работе трехзарядных катионов. Полученные зависимости представлены на рис.6-7.



**Рис.6.** Зависимость степени извлечения In, Y, Ga, Sc и Fe от концентрации  $\text{HClO}_4$ . Экстрагент - (I); разбавитель - толуол;  $C_{\text{In}}=3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Y}}=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Ga}}=8,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Sc}}=9,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Fe}}=14,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .



**Рис.7.** Зависимость степени извлечения Sm, Lu, Dy, Nd, Yb от концентрации  $\text{HClO}_4$ . Экстрагент - (I); разбавитель - толуол;  $C_{\text{Sm}}=3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Lu}}=2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Dy}}=2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Nd}}=6,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Yb}}=5,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .



Таким образом, выраженная селективность N,N-бисдигексилфосфинилметилоктиламина к ионам  $\text{Sc}^{3+}$  и РЗЭ имеет перспективы для практического использования в гидрометаллургических процессах. Причем наибольшее извлечение наблюдается из перхлоратных сред.

## **2. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ПАРАФИНА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ**

### ***2.1. Выбор реагентов и условий проведения экстракции ионов металлов квазижидкими эмульсиями.***

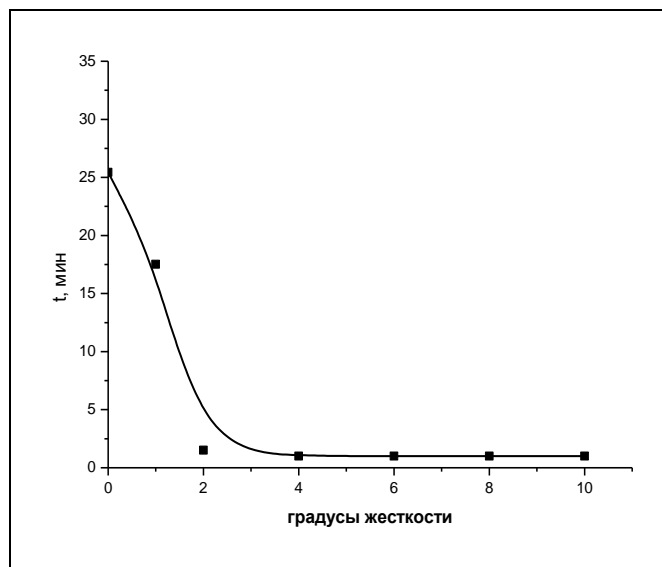
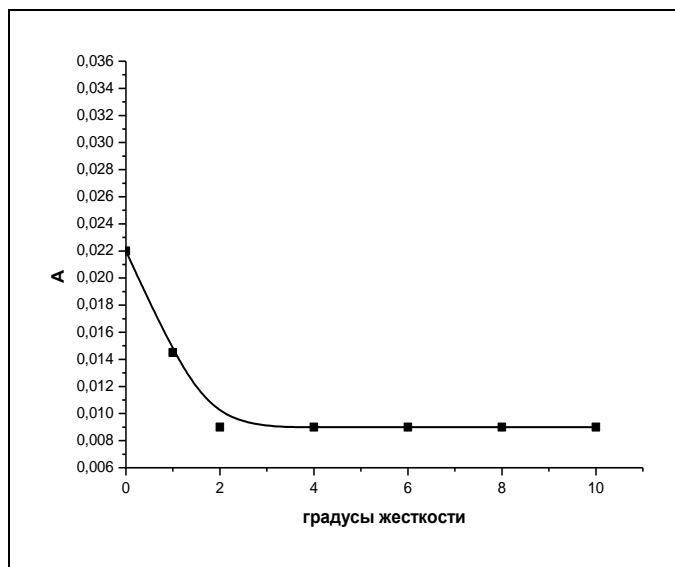
Крупная радиационная авария, произошедшая в марте 2011 г. на АЭС в Японии показала острую необходимость в разработке новых методов удаления опасных радионуклидов из больших объемов вод очень сложного химического состава.

Весьма перспективен в этом отношении метод экстракции квазижидкими эмульсиями, который обеспечивает высокие значения коэффициентов концентрирования.

Как следует из данных по экстракции реагентом (I) наибольшая эффективность экстракции ионов металлов наблюдается в присутствии липофильных анионов. Мы исследовали экстракционные свойства парафиновых эмульсий, в состав которых кроме аминофосфиноксида входит ДПДФК, которая обладает очень высокой липофильностью, является сильной кислотой и может выступать в качестве источника липофильного аниона в органической фазе. Кроме того, диалкилфосфорные кислоты являются эффективными экстрагентами и при использовании их в смесях можно было ожидать проявления синергетического эффекта. При использовании ДПДФК отпадает необходимость добавления эмульгаторов при приготовлении эмульсии, поскольку реагент сам обладает выраженными поверхностно-активными свойствами.

Предварительно нами были исследованы экстракционные системы, содержащие только парафин и ДПДФК. В первых работах по ЭКЖЭ было показано, что в эмульсиях можно использовать кислоты при  $\text{pH} < \text{pK}-1$  – поскольку при более высоких значениях pH происходит процесс мицеллообразования, что делает невозможным полное разделение фаз. И действительно, уже в слабокислых средах при использовании этой эмульсии наблюдалась заметная опалесценция фильтратов, и скорость фильтрования была низкой.

Однако для решения практических задач чрезвычайно важно проведение экстракции из нейтральных сред, присущих большинству природных вод. Следовательно, для успешного осуществления ЭКЖЭ в рабочих растворах необходимо подавить поверхностно-активные свойства экстракционного реагента. Известно, что соли жесткости, которые присутствуют во всех поверхностных водах, подавляют анионные поверхностно-активные вещества, к которым относится и ДПДФК. В связи с этим мы изучили влияние концентрации солей жесткости на мутность фильтратов и время фильтрования (рис.8,9). Установлено, что уже при 2 градусах жесткости фильтрат становится прозрачным, время фильтрации резко сокращается, то есть присутствие солей жесткости делает возможным проведение ЭКЖЭ из реальных природных вод.

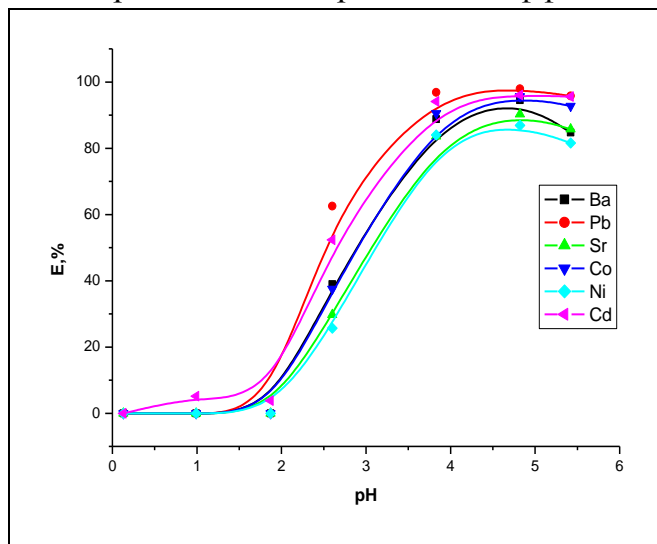


**Рис.8.** Зависимость оптической плотности от жесткости фильтратов после ЭКЖЭ. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V_{NaOH}=0,2$  мл;  $V(H_2O$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{в.ф.}=15$  мл;  $pH=6,0$  Спектрофотометр Юнико 1201,  $d=20,00$  см,  $\lambda=530$  нм.

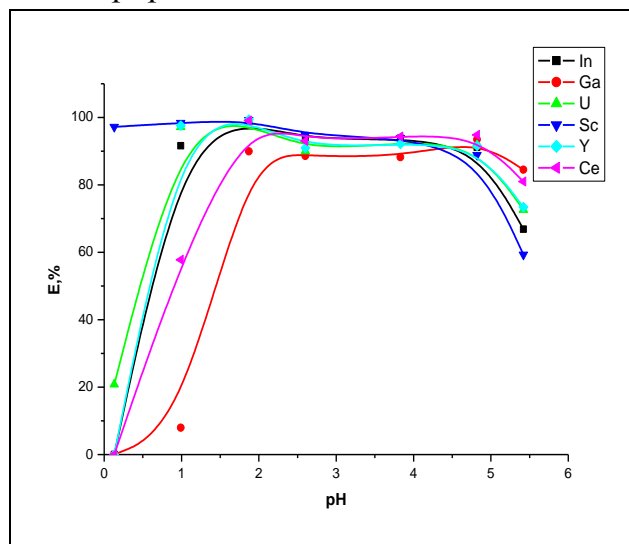
**Рис.9.** Зависимость времени фильтрования от жесткости фильтратов после ЭКЖЭ. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V_{NaOH}=0,2$  мл;  $V(H_2O$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{в.ф.}=15$  мл;  $pH=6,0$

## 2.2. Экстракция ионов тяжелых металлов эмульсиями растворов дипентадецилфосфорной кислоты в парафине.

Изучение зависимости степени извлечения ионов исследуемых металлов от pH среды проводилось в диапазоне pH от 0,1 до 6 (рис.10-11), необходимый уровень pH от 3 до 6 устанавливали аммиачно-ацетатным буферным раствором, более кислые растворы создавали подкислением соляной кислотой, величину pH измеряли в аликвоте фильтрата после проведения экстракции. Коэффициент концентрирования составляет ~550.



**Рис.10.** Зависимость степени извлечения двухзарядных ионов металлов от pH водной фазы. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V_{NaOH}=0,2$  мл;  $V(H_2O$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{в.ф.}=15$  мл.;  $m_{эм.} = 0,1$  г;  $C_{Me} = 100$  мкг/л.



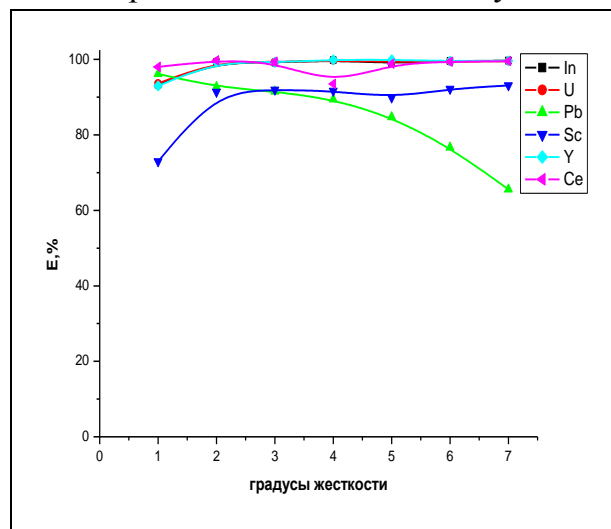
**Рис.11.** Зависимость степени извлечения ионов РЗЭ и  $UO_2^{2+}$  от pH водной фазы. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V(H_2O$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{NaOH}=0,2$  мл;  $V_{в.ф.}=15$  мл.;  $m_{эм.} = 0,1$  г;  $C_{Me} = 100$  мкг/л.

Эмульсии на основе ДПДФК позволяют количественно извлекать ионы РЗЭ и  $\text{UO}_2^{2+}$  в широком диапазоне pH (от 1,0 до 5,0), а также ионы двухзарядных металлов в интервале 4,0-5,5 ед. pH.

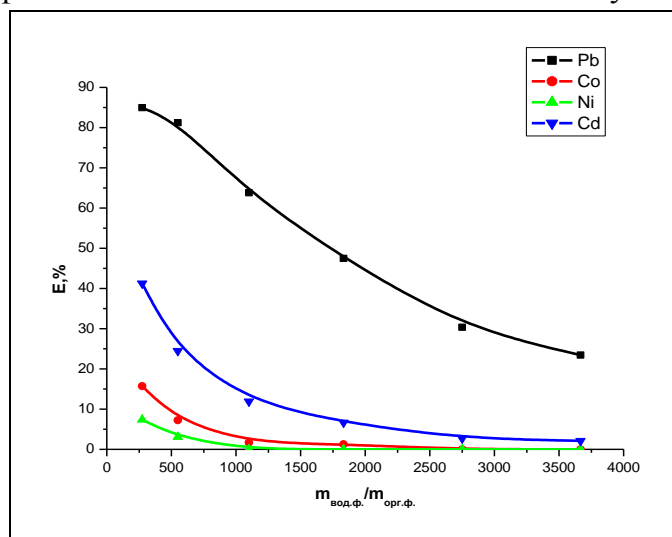
Для оценки влияния присутствующих в поверхностных водах ионов кальция и магния изучено влияние жесткости водной фазы на экстракционные свойства эмульсий.

Сравнивая значения степени извлечения металлов в слабокислых средах (рис.10,11) в отсутствие ионов кальция и магния с результатами, отображенными на рис.12, можно заметить, что без добавления солей жесткости степень извлечения ионов трехзарядных элементов и уранила уже при pH=5 и выше падает. Однако в присутствии ионов кальция и магния – извлечение остается количественным (90-99%) даже при pH=6,1. Конкурирующее действие солей жесткости проявляется только при экстракции свинца, степень извлечения которого в интервале от 1 до 7 градусов жесткости монотонно уменьшается с 96% до 65,6%.

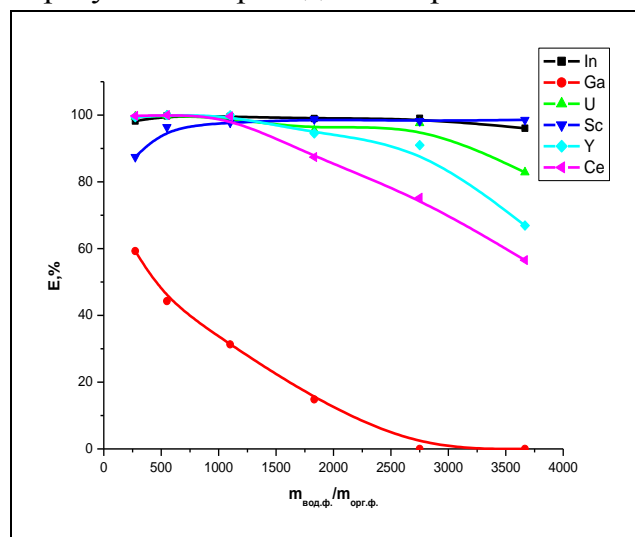
При использовании метода ЭКЖЭ важно добиться высоких значений коэффициента концентрирования (отношение массы концентрата к массе исходного раствора). В связи с этим было изучено влияние отношений масс водной и органической фаз на степень извлечения металлов. Полученные результаты приведены на рис.13-14.



**Рис.12.** Зависимость степени извлечения ионов металлов от величины жесткости водной фазы. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V_{\text{NaOH}}=0,2$  мл;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{\text{в.ф.}}=15$  мл.;  $m_{\text{эм.}}=0,1$  г;  $C_{\text{Me}}=100$  мкг/л; pH=6,1.



**Рис.13.** Зависимость степени извлечения двухзарядных ионов металлов от отношения объемов фаз. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V_{\text{NaOH}}=0,2$  мл;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $m_{\text{эм.}}=0,1$  г;  $C_{\text{Me}}=100$  мкг/л; pH=5,8; жесткость=4,0.



**Рис.14.** Зависимость степени извлечения трехзарядных ионов металлов и  $\text{UO}_2^{2+}$  от отношения объемов фаз. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V_{\text{NaOH}}=0,2$  мл;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $m_{\text{эм.}}=0,1$  г;  $C_{\text{Me}}=100$  мкг/л; pH=5,8; жесткость=4,0.

Для двухзарядных ионов металлов и  $Ga^{3+}$  с увеличением отношения объемов водной и органической фаз степень извлечения понижается. Степень извлечения  $Sc^{3+}$  и  $In^{3+}$  остается постоянной в исследованном диапазоне отношения объемов фаз. При этом коэффициент концентрирования указанных элементов достигает  $3,6 \cdot 10^3$ . Наиболее существенное понижение степени извлечения для катионов галлия, который при отношении объемов фаз  $>3000$ , практически не экстрагируется. Этот факт может быть использован для разработки методов удаления микроколичеств индия из солей галлия. Максимальное значение коэффициента концентрирования для остальных элементов (при  $E>90\%$ ) для урана, иттрия составляет 3000, для церия - 1750.

Возможность использования эмульсии на основе ДПДФК и парафина для концентрирования ионов металлов из водных растворов продемонстрирована на примере искусственной смеси (табл.2).

**Таблица 2.** Результаты определения степени извлечения (%) металлов из искусственной смеси. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V_{NaOH}=0,2$  мл;  $V(H_2O$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $m_{эм.}=0,1$  г;  $V_{в.ф.}=15$  мл;  $C_{Me}=100$  мкг/л;  $pH(фильтратов)=4,8 \pm 0,2$ ; жесткость=3,5.

	Е, %	N	Станд. откл. S	Отн. станд. откл. Sr
<b>Rb</b>	-	5		
<b>Cs</b>	-	5		
<b>Cd</b>	12,4±2,9	5	2,4	0,19
<b>Pb</b>	57±3	5	2,6	0,05
<b>Sc</b>	94±1	4	0,6	0,006
<b>Ga</b>	89±2	4	1,4	0,015
<b>Y</b>	99±1	4	0,6	0,006
<b>In</b>	98,4±0,1	4	0,4	0,004
<b>Ce</b>	98±1	4	0,5	0,005
<b>U</b>	97±1	4	0,9	0,009

Таким образом, парафиновыми эмульсиями на основе ДПДФК наиболее эффективно экстрагируются трехзарядные ионы металлов и уранил, для которых степени извлечения превышают 90% при pH водной фазы от 1,0 до 5,0. Ионы рубидия и цезия не экстрагируются, кадмий и свинец извлекаются в значительно меньшей степени, что обусловлено влиянием солей жесткости.

Для максимального приближения возможностей реализации условий ЭКЖЭ к реальным ситуациям эксперимент провели на образце воды р.Казанка, в которую ввели ионы ряда металлов.

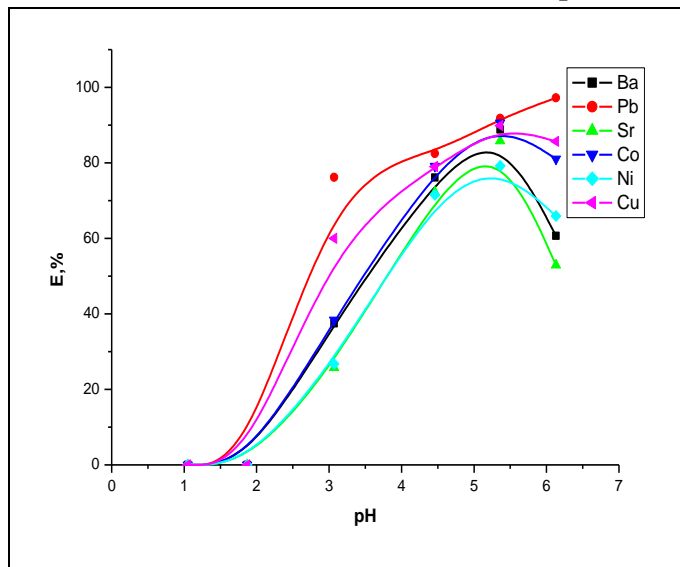
**Таблица 3.** Результаты определения степени извлечения (%) металлов пробы р.Казанка с добавкой водного раствора солей металлов. Состав эмульсии: 40% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 60% (по орг. фазе) парафина;  $V_{NaOH}=0,2$  мл;  $V(H_2O$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $m_{эм.}=0,1$  г;  $V_{в.ф.}=15$  мл (13,5 мл р.Казанка и 1,5 мл добавка);  $C_{Me(доб.)}=100$  мкг/л;  $pH(фильтратов)=7,6 \pm 0,2$ ; жесткость=14,4.

	Е, %	N	S	Sr
<b>Rb</b>	-	5		
<b>Cs</b>	-	5		
<b>Cd</b>	22±9	5	7,17	0,325
<b>Pb</b>	67±14	5	11,5	0,172
<b>Sc</b>	90±1	5	0,77	0,0086
<b>Ga</b>	7,0±2,9	4	1,80	0,258
<b>Y</b>	97±1	5	1,04	0,0106
<b>In</b>	98,71±0,04	4	0,025	2,5E-04
<b>Ce</b>	98±1	5	0,78	0,008
<b>U</b>	8±4	5	3,41	0,447

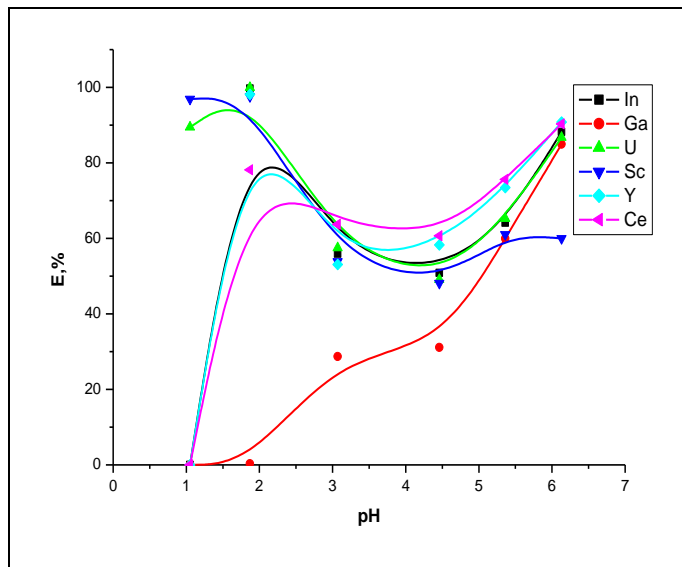
Можно отметить, что указанным методом ионы Sc, Y, In, Ce экстрагируются с высокими степенями извлечения, ионы Cd, Pb – с умеренными или низкими, тогда как, галлий и уран практически остаются в водной фазе.

### 2.3. Комбинированные экстрагенты - смеси ДПДФК с *N,N*-бис(дигексилфосфорилметил)октиламином, ДПДФК с *N,N'*-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксаоктаном и *N,N'*-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксаоктана с натриевой солью гексадецилсульфокислоты.

Мы изготовили новую эмульсию, содержащую ДПДФК и реагент (I) в мольном соотношении 3:2 соответственно. В результате изучения влияния pH водной фазы на степень извлечение ионов металлов (рис.15-16).



**Рис.15.** Зависимость степени извлечения двухзарядных ионов металлов от pH водной фазы. Состав эмульсии: 28,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 21,5%  $\alpha$ -аминофосфиноксида (I), 50% (по орг. фазе) парафина;  $V(H_2O$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{в.ф.}=15$  мл.;  $m_{эм.}=0,1$  г;  $C_{Me}=100$  мкг/л.



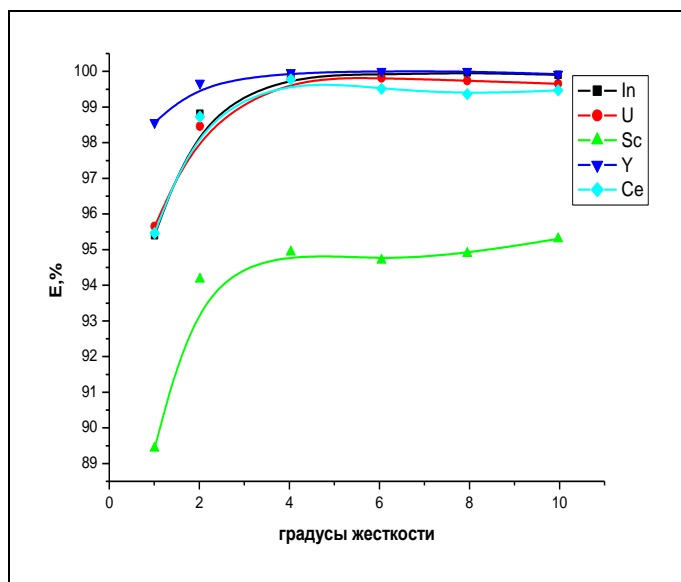
**Рис.16.** Зависимость степени извлечения трехзарядных ионов металлов и  $UO_2^{2+}$  от pH водной фазы. Состав эмульсии: 28,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 21,5%  $\alpha$ -аминофосфиноксида (I), 50% (по орг. фазе) парафина;  $V(H_2O$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{в.ф.}=15$  мл.;  $m_{эм.}=0,1$  г;  $C_{Me}=100$  мкг/л.

Из рис.15-16 видно, что в исследуемой области кислотности водной фазы для двухзарядных ионов металлов наблюдается снижение степени извлечения на 5-10% по сравнению с этим показателем для экстракции парафиновыми эмульсиями, содержащими только ДПДФК (рис.15). При ЭКЖЭ (рис.16) ионов редких и рассеянных элементов и уранила наблюдается «провал» - снижение степеней извлечения металлов до 50% в области pH от 2,5 до 5,0. Следовательно, добавление реагента (I) ухудшает экстракционные свойства ДПДФК при ЭКЖЭ.

Поскольку было отмечено положительное влияние ионов жесткости на процесс концентрирования ионов металлов парафиновыми эмульсиями, содержащими ДПДФК, мы изучили это влияние на эмульсию, состоящую из смеси двух реагентов - (I) и (III) (рис.17).

Можно заметить, что присутствие ионов кальция и магния в водных растворах позволяет достигать более высоких степеней извлечения ионов металлов и получать вплоть до количественного извлечения ионов  $In^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  уже при 4 градусах жесткости. Степень извлечения металлов при pH=5,7 увеличивается на 20-25%.

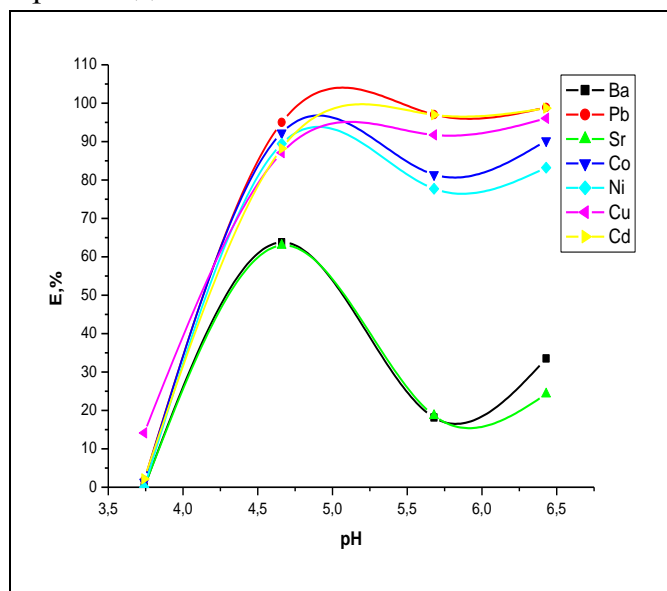
Таким образом, эмульсия, содержащая реагент (I) и ДПДФК, может быть использована для количественного извлечения ионов  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $UO_2^{2+}$  из нейтральных водных растворов в присутствии ионов жесткости.



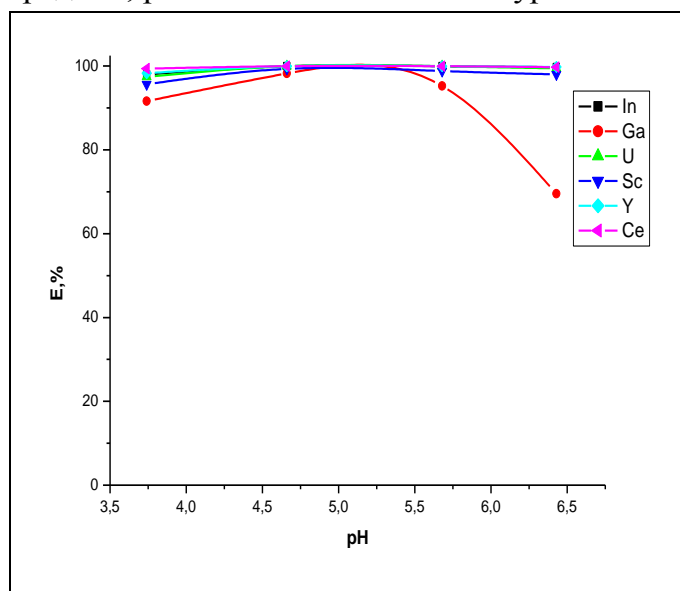
**Рис.17.** Зависимость степени извлечения ионов металлов от величины жесткости водной фазы. Состав эмульсии: 28,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 21,5%  $\alpha$ -аминофосфиноксида (I), 50% (по орг. фазе) парафина;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{\text{в.ф.}}=15$  мл.;  $m_{\text{эм.}}=0,1$  г;  $C_{\text{Me}}=100$  мкг/л;  $\text{pH}=5,7\pm 0,2$ .

Изученные экстракционные реагенты показали эффективность только в отношении двух-, трехзарядных ионов металлов и уранила, однако извлечение такого потенциально опасного радионуклида, как Cs не происходит.

Согласно литературным данным поданды, в частности, N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксаоктан (II) эффективно экстрагируют ионы щелочных и щелочноземельных металлов. В связи с этим нами была изучена экстракция ионов металлов смесью азоподанда(II) с ДПДФК. Исследована зависимость извлечения металлов от кислотности отдающей фазы; в области pH от 3,5 до 6,5 (рис.18-19). Происходит количественное извлечение ионов редких, рассеянных элементов и уранила.



**Рис.18.** Зависимость степени извлечения двухзарядных ионов металлов от pH водной фазы. Состав эмульсии: 40,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 19,5% азоподанда (II), 40% (по орг. фазе) парафина;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{\text{в.ф.}}=15$  мл.;  $m_{\text{эм.}}=0,1$  г;  $C_{\text{Me}}=100$  мкг/л.

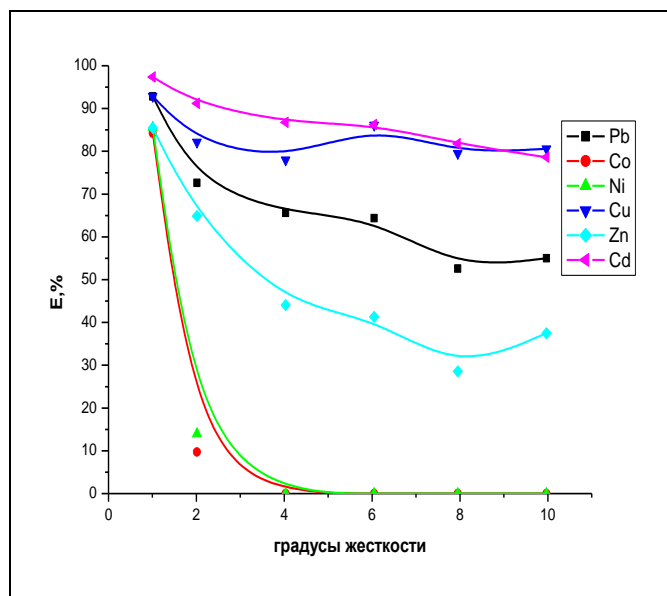


**Рис.19.** Зависимость степени извлечения трехзарядных ионов металлов и  $\text{UO}_2^{2+}$  от pH водной фазы. Состав эмульсии: 40,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 19,5% азоподанда (II), 40% (по орг. фазе) парафина;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{\text{в.ф.}}=15$  мл.;  $m_{\text{эм.}}=0,1$  г;  $C_{\text{Me}}=100$  мкг/л.

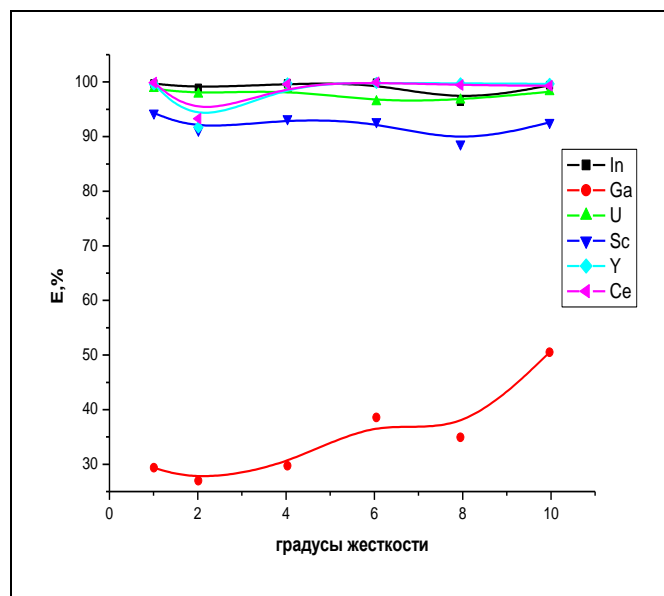
Исследование влияния солей жесткости на концентрирование ионов металлов



показало, что с увеличением жесткости воды степень извлечения двухзарядных ионов и ионов галлия уменьшается, а для трехзарядных ионов металлов наблюдается количественное извлечение во всем исследуемом диапазоне (рис.20,21).



**Рис.20.** Зависимость степени извлечения двухзарядных ионов металлов от жесткости водной фазы. Состав эмульсии: 40,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 19,5% азоподанда (II), 40% (по орг. фазе) парафина;  $V(H_2O \text{ в эмульсии на } 1,5 \text{ г орг.ф.})=4 \text{ мл}$ ;  $V_{\text{в.ф.}}=15 \text{ мл.}$ ;  $m_{\text{эм.}} = 0,1 \text{ г}$ ;  $C_{\text{Me}} = 100 \text{ мкг/л}$ ;  $pH=5,7\pm0,2$ .



**Рис.21.** Зависимость степени извлечения трехзарядных ионов металлов и  $UO_2^{2+}$  от жесткости водной фазы. Состав эмульсии: 40,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 19,5% азоподанда (II), 40% (по орг. фазе) парафина;  $V(H_2O \text{ в эмульсии на } 1,5 \text{ г орг.ф.})=4 \text{ мл}$ ;  $V_{\text{в.ф.}}=15 \text{ мл.}$ ;  $m_{\text{эм.}} = 0,1 \text{ г}$ ;  $C_{\text{Me}} = 100 \text{ мкг/л}$ ;  $pH=5,7\pm0,2$ .

Возможность использования этой эмульсии для концентрирования ионов металлов была показана на образцах природной воды р.Казанка и р.Волга. К исходной усредненной и отстаиванной пробе воды, была введена добавка металлов (табл.4-5).

**Таблица 4.** Результаты определения степени извлечения (%) металлов в р.Казанка. С-в эм.: 40,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 19,5% азоподанда (II), 40% (по орг. фазе) парафина;  $V(H_2O \text{ в эмульсии на } 1,5 \text{ г орг.ф.})=4 \text{ мл}$ ;  $V_{\text{в.ф.}}=15 \text{ мл.}$ ;  $m_{\text{эм.}} = 0,1 \text{ г}$ ;  $C_{\text{Me(доб.)}}= 100 \text{ мкг/л}$ ;  $pH = 7,5\pm0,2$ .

	E, %	N	S	Sr
<b>Cd</b>	95±3	5	2,6	0,027
<b>Co</b>	5,4±3,7	5	3,0	0,6
<b>Pb</b>	88±7	5	5,8	0,07
<b>Sc</b>	96,1±0,4	4	0,22	0,0023
<b>Y</b>	99,7±0,2	4	0,12	0,0012
<b>In</b>	99±1	5	0,5	0,005
<b>Ce</b>	99±1	5	0,38	0,0038
<b>U</b>	28±1	4	0,7	0,025

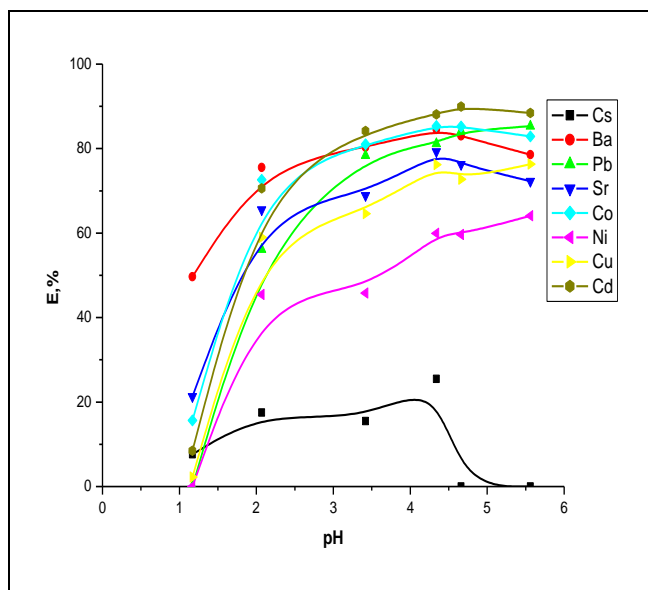
Мы установили, что, несмотря на довольно высокую общую жесткость воды и повышенный уровень pH в р. Казанка, ионы  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $In^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  количественно извлекаются из водной фазы, в то время как, ионы  $Co^{2+}$  и  $UO_2^{2+}$  экстрагируются не полностью.

При удалении ионов металлов из загрязненной пробы волжской воды (табл.5) удалось добиться количественного извлечение ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $UO_2^{2+}$ . Катионы  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$  извлекаются на 6 и 15% соответственно.

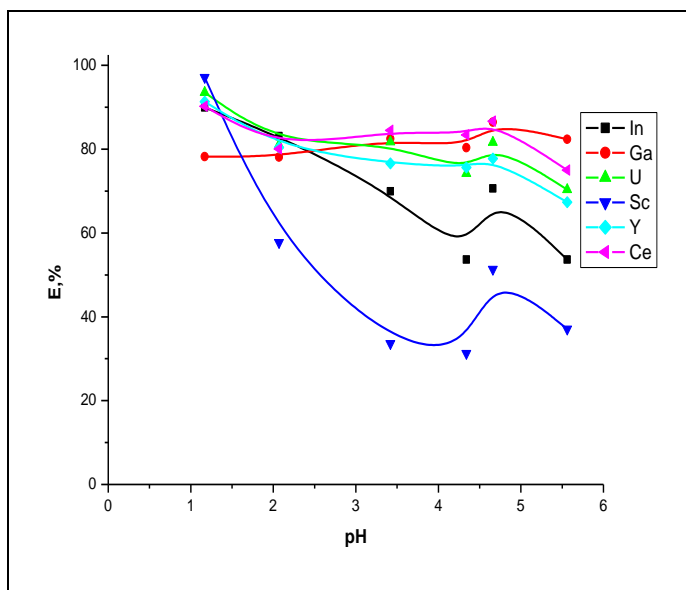
**Таблица 5.** Результаты определения степени извлечения (%) металлов в р.Волга. С-в эмульсии: 40,5% (по орг. фазе) ДПДФК (III), 19,5% азоподанда (II), 40% (по орг. фазе) парафина;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{\text{в.ф.}}=15$  мл.;  $m_{\text{эм.}} = 0,1$  г;  $C_{\text{Ме(доб.)}}=100$  мкг/л;  $\text{pH}(\text{ф-в})=7,0\pm0,2$ .

	E, %	N	S	Sr
Cs	6,6±3,0	5	2,4	0,37
Cu	75±6	5	5,0	0,07
Sr	15,2±2,3	5	1,8	0,12
Cd	98,3±0,8	5	0,7	0,007
Ba	4,8±3,5	5	2,8	0,6
Co	51±6	5	4,8	0,09
Pb	94±3	5	2,2	0,024
Sc	96±2	4	1,0	0,010
Y	99±1	5	0,7	0,007
In	99,5±0,3	4	0,18	0,0018
Ce	99,7±0,1	4	0,05	5,0E-04
U	96±3	5	2,6	0,027

С целью получения эмульсии, способной экстрагировать  $\text{Cs}^+$  нами была использована смесь реагента (II) и гексадецилсульфата натрия. На рис.22-23 можно заметить, что в исследуемом диапазоне pH степень извлечения  $\text{Cs}^+$  достигает 22%. При этом диапазон pH количественного извлечения двухзарядных ионов металлов значительно расширяется, а степень извлечения трехзарядных ионов металлов снижается.



**Рис.22.** Зависимость степени извлечения одно- и двухзарядных ионов металлов от pH водной фазы. Состав эмульсии: 26,5% (по орг. фазе) азоподанда(II), 33,5% гексадецилсульфата натрия = 1:2 в мольном соотношении, 40% (по орг. фазе) парафина;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{\text{в.ф.}}=15$  мл.;  $m_{\text{эм.}}=0,1$  г;  $C_{\text{Ме}}=100$  мкг/л.



**Рис.23.** Зависимость степени извлечения трехзарядных ионов металлов и  $\text{UO}_2^{2+}$  от pH водной фазы. Состав эмульсии: 26,5% (по орг. фазе) азоподанда (II), 33,5% гексадецилсульфата натрия = 1:2 в мольном соотношении, 40% (по орг. фазе) парафина;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=4 мл;  $V_{\text{в.ф.}}=15$  мл.;  $m_{\text{эм.}} = 0,1$  г;  $C_{\text{Ме}} = 100$  мкг/л.

Таким образом, в результате проведенных исследований мы установили, что парафиновые эмульсии, содержащие ДПДФК, а также фосфорилированные азоподанды проявляют выраженную способность к извлечению ионов РЗЭ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  из природных вод.

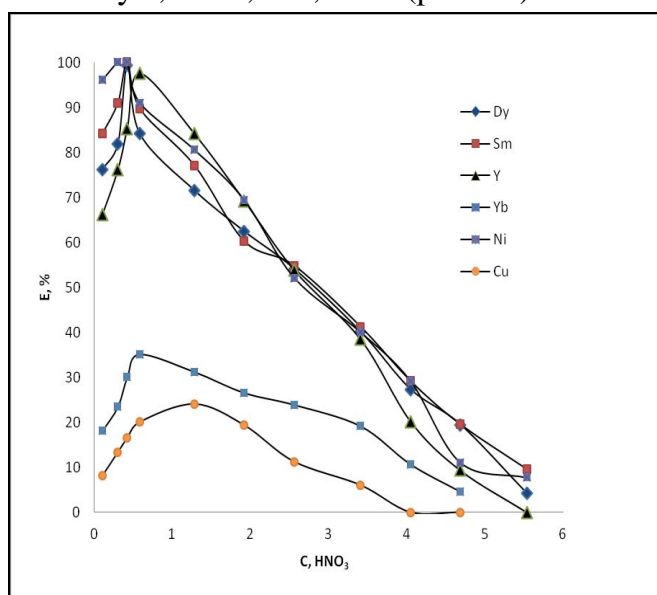


## 2.4. Групповое концентрирование РЗЭ О-гексил-N-(диоктилфосфорил)метил-N-октиламинометилфосфоновой кислотой ЭКЖЭ.

Существенным преимуществом при использовании метода ЭКЖЭ обладают экстракционные реагенты, которые обладают поверхностно-активными свойствами, что значительно упрощает процесс приготовления эмульсии. Определенный интерес в этом отношении представляет новый экстракционный реагент - О-гексил-N-(диоктилфосфорил)метил-N-октиламинометилфосфоновая кислота, содержащая в молекуле те же самые донорные центры что и в реагенте (I), но при этом у одного из атомов фосфора содержится ионогенная сильноокислая гидроксигруппа.

Оказалось, что данный реагент действительно обладает сильными поверхностно-активными свойствами и позволяет получить мелкодисперсную и стабильную эмульсию. Для определения величины удельной площади контакта фаз необходима оценка размера частиц дисперсной фазы. Анализ микрофотографий показал, что основная доля частиц дисперсной фазы имеет диаметр около 10 мкм. С учетом того, что частицы дисперсной фазы имеют форму, близкую к сферической можно оценить величину удельной поверхности контакта фаз  $S$ . Число частиц, соответствующих объему органической фазы  $v$  равно  $3v/4\pi r^3$ , площадь поверхности одной частицы  $4\pi r^2$ , следовательно,  $S = 3v/r$ . Таким образом, при  $r = 14$  мкм площадь контакта фаз, соответствующая 1 см<sup>3</sup> органической фазы равна 0,3 м<sup>2</sup>.

Парафиновая эмульсия, содержащая 15% О-гексил-N-(диоктилфосфорил)метил-N-октиламинометилфосфоновой кислоты (IV) может быть использована для извлечения ионов Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> (рис. 24).



**Рис.24.** Зависимость степени извлечения редких металлов от концентрации HNO<sub>3</sub>. С-в эмульсии: 15% реагента (IV), 85% (по орг. фазе) парафина, V(H<sub>2</sub>O в эмульсии на 1,5 г орг.ф.)=6 мл, 0,2 мл KOH; V<sub>в.ф.</sub>=15 мл; m<sub>эм.</sub> = 0,2 г; m<sub>Me</sub>=50 мкг.

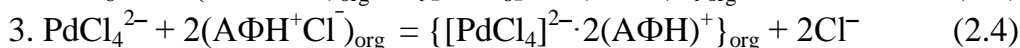
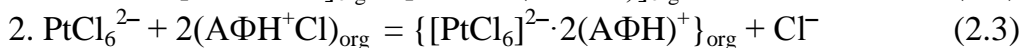
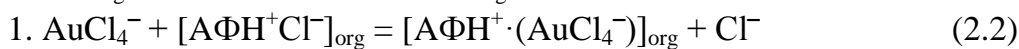
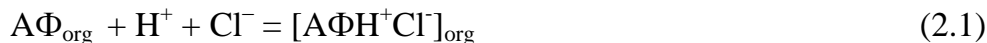
Таким образом, соединение (IV) является достаточно эффективным реагентом для группового концентрирования ионов редкоземельных элементов.

## 2.5. ЭКЖЭ и комбинированная экстракционно-рентгенофлуоресцентная методика определения золота, платины и палладия с использованием О,О-дидецил-N,N-дибутиламинометилфосфоната.

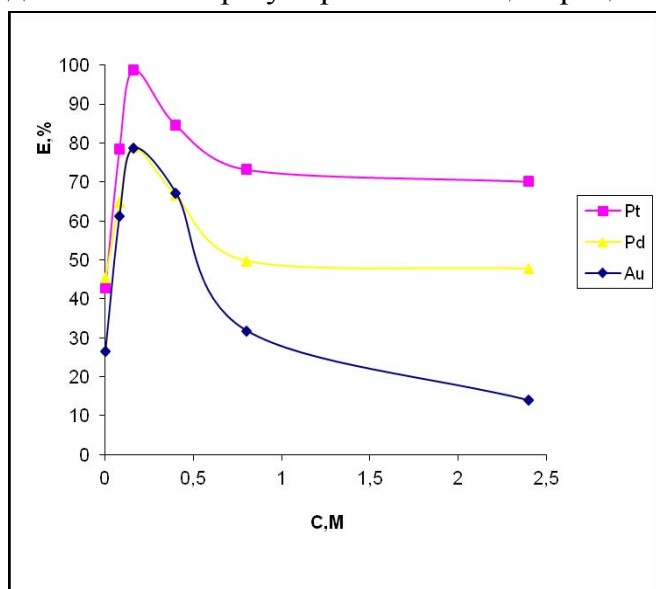
В качестве экстракционных реагентов для концентрирования ионов БМ был исследован О,О-дидецил-N,N-дибутиламинометилфосфонат. Анализ микрофотографий показал, что основная доля частиц дисперсной фазы имеет диаметр около 30 мкм.

Следовательно, при  $r = 15$  мкм площадь контакта фаз, соответствующая  $1 \text{ см}^3$  органической фазы равна  $0,2 \text{ м}^2$ .

Изученные нами зависимости степени экстракции БМ от кислотности водной фазы хорошо согласуются с установленными ранее механизмами жидкостной экстракции БМ аминоксфорильными соединениями, которая осуществляется по внешнесферному механизму через образование ионных ассоциатов протонированной формой аминоксфоната (АФ) с хлоридными комплексами БМ:



Возрастание степени извлечения ионов БМ с увеличением концентрации  $\text{HCl}$  в области низкой кислотности обусловлено накоплением протонированной формы аминоксфоната, а спад при высоких концентрациях  $\text{HCl}$  связан конкурирующей экстракцией хлорид-ионов. Наиболее высокие значения степени извлечения БМ достигаются при умеренных концентрациях  $\text{HCl}$  около  $0,2 \text{ М}$  (рис.25).



**Рис.25.** Зависимость степени извлечения БМ от концентрации  $\text{HCl}$ . Состав эмульсии: 44% (по орг. фазе) реагента (V), 0,3% ПАВ хлорида цетилпиридиния, 56% (по орг. фазе) парафина;  $V(\text{H}_2\text{O}$  в эмульсии на 3,5 г орг.ф.)=12 мл;  $V_{\text{в.ф.}}$ =25 мл.;  $V_{\text{эм.}}$  = 0,3 мл;  $m_{\text{Me}}$  = 100 мкг; метод анализа – РФА (VRA-30, LiF(220)).

Для выяснения возможности использования ЭКЖЭ как метода предварительного отделения и концентрирования для последующего рентгенофлуоресцентного определения  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Pt(IV)}$  и  $\text{Pd(II)}$  нами была изучена зависимость величины аналитического сигнала от содержания металлов в водной фазе. Была осуществлена экстракция ионов БМ квазижидкой эмульсией, содержащей 44% аминоксфоната (V) при кислотности водной фазы  $0,2 \text{ М}$  по  $\text{HCl}$ . Линейная зависимость между содержанием БМ в концентрате и интенсивностью аналитического сигнала наблюдается в пределах от 0 до 200 мкг. Абсолютные пределы обнаружения равны 3 мкг для золота, 1,1 мкг для платины, и 1,0 мкг для палладия.

Для установления емкости исследуемых эмульсий были построены изотермы экстракции. Емкость эмульсии, содержащей 22% АФ, составила 50, 23 и 19 мг/г для  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Pt(IV)}$  и  $\text{Pd(II)}$  соответственно.

Возможность использования разработанной комбинированной экстракционно-рентгенофлуоресцентной методики определения БМ в реальных объектах доказана путем

анализа искусственной смеси, содержащей избыточные концентрации сопутствующих элементов Fe, Cu, Co и Ni (табл. 6).

**Таблица 6.** Результаты анализа БМ в искусственной смеси (n=3). Состав эмульсии: 44% (по орг. фазе) реагента (V), 0,3% ПАВ хлорида цетилпиридиния, 56% (по орг. фазе) парафина;  $V(H_2O \text{ в эмульсии на } 1,5 \text{ г орг.ф.})=4 \text{ мл}$ ;  $C(HCl) = 0,16 \text{ М}$ ;  $V_{\text{в.ф.}}=25 \text{ мл}$ ;  $V_{\text{эм.}} = 0,2 \text{ мл}$ ;  $m(\text{введ. соп.эл.})=3 \cdot 10^4 \text{ мкг}$ .

	Введено, мкг	Найдено, мкг	S, (Sr)
Au(III)	100	$100 \pm 3$	1,3 (0,013)
Pd(II)	100	$99 \pm 2$	0,9 (0,01)
Pt(IV)	100	$98 \pm 4$	1,4 (0,014)

Таким образом, метод ЭКЖЭ может быть использован для предварительного отделения, концентрирования и последующего рентгено-флуоресцентного определения БМ в присутствии трехсоткратного избытка ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ .

### Выводы

1. В результате исследования процессов жидкостной экстракции хлороводородной, хлорной и азотной кислот N,N-ди(дигексилфосфорилметил)октиламино́м показано, что извлечение кислот в области низкой кислотности водной фазы протекает в соответствии с энергией гидратации соответствующих неорганических анионов; при высокой концентрации азотной кислоты происходит образование высших сольватов. Экстрагируемость использованных кислот возрастает с уменьшением полярности разбавителя в ряду хлороформ < хлористый метилен < толуол.

2. Установлена высокая эффективность экстракции N,N-бис(дигексилфосфорилметил)октиламино́м трехзарядных катионов скандия, галлия, иттрия, железа, индия и лантаноидов из хлоридных, нитратных и перхлоратных кислых сред. На примере ионов  $Fe^{3+}$  методом УФ-спектроскопии показано, что при высоких концентрациях кислоты в водной фазе ион металла экстрагируется в виде ионного ассоциата, образованного катионом протонированного экстрагента и анионом  $[FeCl_4]^-$ . Наиболее высокие значения степени извлечения РЗЭ достигаются при использовании перхлоратных растворов.

3. Установлена возможность применения метода экстракции квазижидкими парафиновыми эмульсиями для группового концентрирования ионов  $Sc^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  и их отделения от сопутствующих ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , с использованием в качестве экстракционного реагента О-гексил-N-(диоктилфосфорил)метил-N-октиламино́метилфосфоновой кислоты. Найдены условия количественного извлечения ионов указанных ионов из кислых сред.

4. Показано, что присутствие солей жесткости препятствует процессам мицеллообразования в нейтральных и слабокислых средах и стабилизирует парафиновые эмульсии, содержащие ДПДФК, что значительно расширяет возможности ЭКЖЭ при решении ряда практических задач, связанных с удалением токсичных элементов из загрязненных природных вод.

5. Изучены экстракционные свойства квазижидких парафиновых эмульсий на основе дипентадецилфосфорной кислоты, а также эмульсий, содержащих бинарные смеси ДПДФК – N,N-бисдигексилфосфинилметилоктиламин, ДПДФК – N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксаоктан и натриевая соль гексадецилсульфокислоты – N,N'-бис(диоктилфосфорилметил)-1,8-диамино-3,6-диоксаоктан. Исследованные эмульсии эффективно извлекают  $UO_2^{2+}$  и  $Sc^{3+}$  и РЗЭ в широкой области pH.

6. Показана высокая эффективность метода ЭКЖЭ для концентрирования ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) с использованием О,О-дидецил-N,N-дибутиламинометилфосфоната. Установлены оптимальные условия приготовления парафиновых эмульсий типа “масло в воде”, содержащих до 44%  $\alpha$ -аминофосфоната. На основании микроскопического анализа оценена площадь поверхности контакта фаз при проведении извлечения целевых элементов предложенным методом. Разработана комбинированная рентгено-флуоресцентная методика определения исследуемых металлов в присутствии сопутствующих элементов.

### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях**

1. Черкасов, Р.А. Экстракция ионов скандия новыми аминифосфинильными экстрагентами. / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, С.В. Леонтьева, Р.Р. Давлетшин, С.А. Кошкин // ЖОХ. - 2009. - Т.79. №.12. - С.1973-1979.
2. Черкасов, Р.А. Новые аминифосфинильные экстрагенты для жидкостной экстракции ионов Pt(IV) / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, С.В. Леонтьева, Р.Р. Давлетшин, С.А. Кошкин // ЖОХ - 2010. - Т.80. Вып.1. - С.156-157.
3. Cherkasov, R.A. Extraction's properties of the new aminophosphinyl compounds / R.A. Cherkasov, R.A. Garifzyanov, S.V. Leont'eva, O.B. Bazanova, E.B. Bazanova // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. - 2011. - V.186. Is. 4. - P.999-1000.
4. Черкасов, Р.А. Жидкостная экстракция некоторых рассеянных металлов и железа N-октил-N,N-бис(дигексилфосфинилметил)амином / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, О.Б. Базанова, С.В. Леонтьева // ЖОХ. - 2011. - Т.81, вып. 10. - С.1627-1634.
5. Черкасов, Р.А. Жидкостная экстракция некоторых редкоземельных элементов аминометилфосфиноксидами / Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Е.Б. Базанова, Р.Р. Давлетшин, С.В. Леонтьева // ЖОХ. - 2012. - Т. 82, вып.1. - С.36-46.
6. Леонтьева, С.В. Экстракция Sc(III) аминифосфорильными соединениями из солянокислых сред. / С.В. Леонтьева, И.Н. Галяутдинова, Е.Ю. Мятиш, А.С. Талан, А.В. Тарасов, Р.Р. Давлетшин // I городская студенческая конференция «Междисциплинарные исследования в области естественных наук». Сборник тезисов. - Казань, 2008 г. - С.59.
7. Краснова, Н.С. Синтез, кислотно-основные свойства и межфазное распределение новых  $\omega$ -аминоалкилфосфатов и – фосфонатов. / Н.С. Краснова, Л.И. Миннуллина, Р.Р.Давлетшин, А.В. Тарасов, С.В. Леонтьева, Р.А. Черкасов // XV Международная конференция по химии соединений фосфора, посвященная 100-летию со дня рождения М.И. Кабачника. Тезисы докладов. - Санкт-Петербург, 2008 г. - С.381.

8. Леонтьева, С.В. Экстракционные свойства функционализированных фосфиноксидов. / С.В. Леонтьева, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Э.Л. Гоголашвили // VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009» Тезисы докладов. - Йошкар-Ола, 2009 г, с.30-31.
9. Леонтьева, С.В. Применение аминоксифосфорильных соединений для концентрирования ионов редких и рассеянных элементов экстракцией квазижидкими эмульсиями / С.В. Леонтьева, Е.Б. Базанова, О.Б. Базанова, А.Р. Исмагилова, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов // IX Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века". Тезисы докладов. – Казань, 2009г. - С.56.
10. Леонтьева, С.В. Рентгенофлуоресцентное определение Au(III), Pd(II) и Pt(IV) с предварительным концентрированием экстракцией квазижидкими эмульсиями на основе (О,О-дидецил)N,N-дибутилметиламинофосфоната / С.В. Леонтьева, Е.Б. Базанова, О.Б.Базанова, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов // Съезд аналитиков России и Школа молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности». Тезисы докладов. - Москва, 2010. - С.174-175.
11. Cherkasov, Rafael A. Application of Aminophosphiniyl Compounds for Extraction of Rare and Rare-earth Elements with the Use of Quasi Liquid Emulsions. / Rafael A. Cherkasov, Airat R. Garifzjanov, Svetlana V. Leont'eva, Elena B. Bazanova and Olga B. Bazanova. // 18<sup>th</sup> International Conference on Phosphorus Chemistry, Book of Abstracts. - Wroclaw, Poland. 2010. - P.181. [P3.09.02]
12. Cherkasov, R.A. Extraction of rare and trace metal ions by new aminophosphinyl extractants / R.A. Cherkasov, A.R. Garifzjanov, S.V. Leont'eva, R.R. Davletshin, N.V.Kurnosova, O.A. Cherkasova, S.A Koshkin // International conference “Topical Problems of Organometallic and Coordination Chemistry”. - N.Novgorod, Russia, 2010. - P.17.
13. Леонтьева, С.В. Экстракционные свойства функционализированных фосфиноксидов / С.В. Леонтьева, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов // IV Международная конференция «Экстракция органических соединений». Каталог докладов. - Воронеж, 2010 г. - С.165.
14. Леонтьева, С.В. Жидкостная экстракция In(III), Y(III), Ga (III), Sc(III), Fe(III) и лантаноидов N-октил-N,N-ди(дигексилфосфонилметил)амином / С.В. Леонтьева, И.Н. Галяутдинова, А.Р. Исмагилова, Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов // X Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета "Материалы и технологии XXI века". Тезисы докладов. – Казань, 2011 г. - С. 57.
15. Cherkasov, R.A. The liquid and membrane extraction of rare and trace metals by new bis(dialkylphosphinylmethyl)alkylamino extractants / R.A. Cherkasov, A.R. Garifzyanov, S.V. Leont'eva, R.R. Davletshin, N.V. Kurnosova, S.A. Koshkin // 19-th EuCheMS Int.Conf. on Organometallic Chem. Toulouse. - France, 2011. - P.29.